

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-128829

(P2000-128829A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 7 C 67/08		C 0 7 C 67/08	
B 0 1 J 21/16		B 0 1 J 21/16	X
31/02	1 0 3	31/02	1 0 3 X
31/10		31/10	X
C 0 7 C 67/62		C 0 7 C 67/62	

審査請求 未請求 請求項の数43 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-296617

(22)出願日 平成11年10月19日(1999.10.19)

(31)優先権主張番号 0 9 / 1 7 4 4 1 2

(32)優先日 平成10年10月19日(1998.10.19)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 598109246

ユセベ, ソシエテ アノニム

ベルギー国, ベー-1070 ブリュッセル,
ア レ デュ ラ ルシエルシエ, 60

(72)発明者 ハーレル・エメット・ツイーディ

アメリカ合衆国30101ジョージア州アクワ
ース、フェアウッド・ドライブ5752番

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリレートエステルおよびポリエステル (メタ)アクリレートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 炭化水素溶剤の使用の有意な減少または排除によって、環境に優しい (メタ)アクリレートエステルおよびポリエステル (メタ)アクリレートの製造方法を提供する。

【解決手段】 反応器内において、触媒、重合抑制剤、および稠密相二酸化炭素の存在下に、アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物を、少なくとも1種類のモノヒドロキシ含有化合物および/または少なくとも1種類のポリヒドロキシ含有化合物と反応させることによって、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、またはそれらの混合物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応器内において、触媒、重合抑制剤、および稠密相二酸化炭素の存在下に、アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物を、モノヒドロキシ含有化合物、ポリヒドロキシ含有化合物、モノヒドロキシ含有化合物の混合物、ポリヒドロキシ含有化合物の混合物、およびモノヒドロキシ含有化合物とポリヒドロキシ含有化合物の混合物から成る群から選択されるヒドロキシ含有化合物と反応させることを含んで成る、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、またはそれらの混合物を製造する方法。

【請求項 2】 アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、ヒドロキシ含有化合物、触媒、および重合抑制剤を初めに反応器に装填し、次に、二酸化炭素ガスおよび／または液体二酸化炭素を反応器に装填し加圧する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 反応器を加熱して反応させ、熱を、外部加熱源、内部加熱源、反応器内の二酸化炭素の圧縮、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される加熱源によって供給する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 ヒドロキシ含有化合物のヒドロキシ基の少なくとも 5 % の変換が得られる時間で、反応器の含有物を加熱する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 ヒドロキシ基の少なくとも 50 % の変換が得られる時間で、反応器の含有物を加熱する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 ヒドロキシ基の少なくとも 85 % の変換が得られる時間で、反応器の含有物を加熱する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 下記段階：

(a) アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、ヒドロキシ含有化合物、触媒、および重合抑制剤を含んで成る反応混合物を、反応器に装填する段階；

(b) 二酸化炭素ガスまたは液体二酸化炭素を反応器に装填する段階；

(c) 反応器内の圧力および任意に温度を上昇させて、二酸化炭素ガスを稠密相二酸化炭素に変換する段階；および

(d) アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物と、ヒドロキシ含有化合物との反応を行うのに十分な時間で、反応器の含有物を加熱する段階；を含んで成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 (e) 反応が進んだ後に、反応器からの排出を行う段階；をさらに含んで成る請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 (1) 追加の二酸化炭素ガスまたは液体二酸化炭素を添加し、反応器内の含有物を圧縮して、二酸化炭素を稠密相二酸化炭素に変換し；そして／また

は、

(2) 反応器からの排出の後に、反応器に残留する含有物を圧縮する；ことによって、

(e) 反応器の温度および圧力を維持しながら、反応の間に反応器からの排出を行う段階；をさらに含んで成る請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】 下記の追加段階：

(e) 反応器からの排出を行うことによって、反応器内の圧力を減少させる段階；

(f) 反応器に、追加のアクリル酸、メタクリル酸、およびアクリル酸とメタクリル酸の混合物を添加し、任意に、追加のヒドロキシ含有化合物を添加する段階；

(g) 任意に、追加の二酸化炭素を反応器に添加する段階；

(h) 反応器内の圧力を上昇させる段階；および

(i) アクリル酸および／またはメタクリル酸と、ヒドロキシ含有化合物との反応を行うのに十分な時間で、反応器の含有物を加熱する段階；を含んで成る請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】 段階 (e) を少なくともさらに 1 回反復して、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、および／またはポリエステルメタクリレートの収量を増加させる請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 段階 (e)、(f)、(g)、

(h)、および (i) を少なくともさらに 1 回反復して、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、および／またはポリエステルメタクリレートの収量を増加させる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】 ヒドロキシ含有化合物中の出発ヒドロキシ基の少なくとも 85 % の変換を得るのに十分な回数で、段階 (e) を反復する請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】 ヒドロキシ含有化合物中の出発ヒドロキシ基の少なくとも 85 % の変換を得るのに十分な回数で、段階 (e)、(f)、(g)、(h)、および (i) を反復する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】 反応が進んだ後に反応器から二酸化炭素を排出して、反応器および／または排出二酸化炭素から、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、および／またはポリエステルメタクリレート反応生成物を、回収する段階をさらに含んで成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】 稠密相二酸化炭素の存在下において、および補助溶剤の不存在下において、反応が行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】 不活性補助溶剤も存在下において、反応が行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】 補助溶剤が、稠密相二酸化炭素の容量に基づいて最高 5 % の量で存在する請求項 17 に記載の

方法。

【請求項 19】 ほぼ室温～約 140℃の温度において、反応が行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】 約 60℃～約 120℃の温度において、反応が行われる請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 約 70℃～約 100℃の温度において、反応が行われる請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】 反応器から二酸化炭素を排出する段階をさらに含んで成り、排出された二酸化炭素がいくらかの溶解した反応物、生成物、および／または副生成物を含有し、そして、該溶解成分の本質的に全てを二酸化炭素から除去するかまたは除去せずに二酸化炭素を反応器に循環させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】 反応器の含有物を、反応の間に攪拌する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】 アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、ヒドロキシ含有化合物、触媒、および重合抑制剤を、固体基材に吸着させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】 不活性固体基材が、グラスウール、珪藻土、およびヒドロマトリックスから成る群から選択される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】 下記の段階：

1) アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、ヒドロキシ含有化合物、触媒、および重合抑制剤を、不活性固体基材に吸着させて、支持された反応物を形成する段階；

2) 支持された反応物を、反応器に装填する段階；

3) 反応器に、二酸化炭素ガスおよび／または液体二酸化炭素を装填する段階；

4) 反応器内の圧力および任意に温度を上昇させて、装填された二酸化炭素を稠密相二酸化炭素に変換する段階、および

5) 反応器の含有物を、静的条件下に、ほぼ定温およびほぼ定圧に維持して、反応を行う段階；を含んで成る請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】 アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、ヒドロキシ含有化合物、触媒、および重合抑制剤を、不活性基材の不存在下において、反応器に装填する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】 反応によって生じる水、反応生成物、および／または他の揮発性成分を、反応器から除去する追加工程段階をさらに含んで成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】 反応器から除去した後に、水、反応生成物、および／または他の揮発性成分を捕捉する請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】 水、反応生成物、および／または他の揮発性または可溶性成分を、二酸化炭素をスパージングおよび／またはブリーディングすることによって反応器

から除去する請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】 下記の追加段階：

(a) 反応器内の圧力を減少させる段階；

(b) 反応器に、追加のアクリル酸および／またはメタクリル酸を添加し、任意に追加のヒドロキシ含有化合物を添加する段階；

(c) 任意に、追加の二酸化炭素を反応器に添加する段階；

(d) 反応器内の圧力および任意に温度を上昇させる段階；

(e) 反応を進める段階；を含んで成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 32】 アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、およびヒドロキシ含有化合物を、反応器に同時に供給する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 33】 アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物、およびヒドロキシ含有化合物を、反応器に添加する前に予備混合する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 34】 反応混合物中の反応物の全重量に基づいて 0.5～10.0 重量%の量で、触媒が反応器に存在する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 35】 触媒が、不均質であり、反応器中に固体として存在し、それを反応混合物中に分散させるか、または反応物が通らなければならない反応器中の区域に集中させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 36】 重合抑制剤が、アクリル酸および／またはメタクリル酸の重量に基づいて最高 10,000 ppm の量で存在する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 37】 重合抑制剤が、ヒドロキノン、ヒドロキノンのメチルエーテル、フェノチアジン、メチレンブルー、酸化銅 (I)、炭酸銅、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】 モノヒドロキシ含有化合物が、C1-18 直鎖または分岐鎖脂肪族モノヒドロキシ化合物、脂環式モノヒドロキシ化合物、芳香族モノヒドロキシ化合物、およびそれらのエトキシ化および／またはプロポキシ化誘導体から成る群から選択され、そして、ポリヒドロキシ化合物が、約 2 個～約 10 個のヒドロキシ基および 2 個～約 36 個の炭素原子を有するポリオール、およびそれらのエトキシ化および／またはプロポキシ化誘導体から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 39】 モノヒドロキシ含有化合物が、メタノール、エタノール、シクロヘキサノール、オクタノール、およびデカノールから成る群から選択され、そして、ポリヒドロキシ化合物が、シクロヘキサンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロ

ールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、ジトリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、エトキシ化ヘキサジオール、プロポキシ化ヘキサジオール、エトキシ化トリメチロールプロパン、プロポキシ化トリメチロールプロパン、エトキシ化グリセリン、プロポキシ化グリセリン、エトキシ化ペンタエリトリール、およびプロポキシ化ペンタエリトリールから成る群から選択される、請求項38に記載の方法。

【請求項40】 触媒が、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸イオン交換樹脂、硫酸、および酸性白土から成る群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項41】 アクリル酸またはメタクリル酸を、1種類のモノヒドロキシ含有化合物、または1種類のポリヒドロキシ含有化合物と反応させる、請求項1に記載の方法。

【請求項42】 製造されたアクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、またはそれらの混合物が、水を含有し、臨界未満、臨界、または超臨界の稠密相二酸化炭素で抽出される請求項1に記載の方法。

【請求項43】 減圧することによって、二酸化炭素を、稠密状態から気体状態に変換する請求項42に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、反応器内において、触媒および重合抑制剤の存在下に、アクリル酸またはメタクリル酸を、モノヒドロキシ含有化合物またはポリヒドロキシ含有化合物と反応させることによって、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、またはポリエステルメタクリレートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 稠密相 (dense phase) 二酸化炭素が、有機化合物の合成に使用されている。例えば、Lowackらの米国特許第5523420号は、酸性触媒および溶剤として二酸化炭素を使用する α -トコフェロールの製造を開示している。

【0003】 Ikushimaらの米国特許第5403739号は、超臨界二酸化炭素中においてリパーゼを使用して (S)-シトロネロールをエステル化する方法を開示している。この生成物は、リパーゼを触媒として使用して、脂肪酸をシトロネロールと反応させることによって製造される。二酸化炭素の温度および圧力は、ラセミシトロネロール化合物から (S)-エステル形態を生成するように調節される。

【0004】 Kamatら、Biotechnology and Bioengineering, 40, 158~166 (1992) は、超臨界溶剤中における、酵

素触媒を用いる (メタ) アクリレートのエステル交換を記載している。同文献は、二酸化炭素がアクリレートのエステル交換において酵素触媒の抑制剤として作用するので、二酸化炭素がこのエステル交換に適した溶剤でないことを示唆している。

【0005】 Barstowらの米国特許第5001224号および第5241048号に開示されるように、超臨界二酸化炭素は、ポリペプチド製造の反応媒体として使用されている。

【0006】 さらに、超臨界二酸化炭素は、ポリマーを形成するモノマーの重合に使用されている。例えば、Russelらの米国特許第5478910号は、酵素触媒の存在下に、二酸化炭素のような超臨界液を使用するポリエステル製造を開示している。

【0007】 DeSimoneらの米国特許第5312882号は、二酸化炭素の存在下におけるモノマーの不均一重合を開示している。モノマーは、アルキル (メタ) アクリレートのような (メタ) アクリレートモノマーを包含する。重合は、二酸化炭素にモノマーを溶解させる界面活性剤の存在下に行われる。同特許は、二酸化炭素中における (メタ) アクリレートまたはポリエステル (メタ) アクリレートの製造を開示していない。

【0008】 Romackら、Macromolecules, 28, 912~915 (1995) は、超臨界二酸化炭素中におけるアクリル酸のホモ重合を開示している。

【0009】 国際特許出願公開第WO/39456号、は、重合媒体としての稠密相二酸化炭素の存在下における、ポリエステルポリマーの製造を開示している。一般に、両特許の方法に使用されるモノマーは、ポリエステルポリマーを形成することができるモノマーであり、ヒドロキシカルボン酸モノマー、および二酸モノマーとジオールモノマーの混合物を包含する。

【0010】 稠密相二酸化炭素は、コーヒーおよび茶のカフェイン除去、卵黄からのコレステロールの抽出、およびホップの抽出のような、他の多くの方法に使用されている。しかし、稠密相二酸化炭素は、モノオールおよび/またはポリオールと、アクリル酸および/またはメタクリル酸の直接エステル化反応における反応補助剤として使用されていない。

40 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 低分子量のアクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレートおよび/またはポリエステルメタクリレートの直接エステル化合成に稠密相二酸化炭素を使用することが見いだされた。稠密相二酸化炭素の存在下における、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、および/またはポリエステルメタクリレートの合成は、炭化水素溶剤の必要性、および炭化水素溶剤の取扱いに伴う問題を減少させるかまたは排除することによって、環境に優しい方法におい

て、メタクリレートおよびアクリレート生成物を製造する方法を提供する。炭化水素溶剤の取扱いの有意な減少または排除は、本発明の方法の積極的な環境的利益に寄与する。

【0012】本発明の方法によって得られる生成物は、多くの場合において、従来の炭化水素溶剤および正味 (neat) (無溶剤) 法と比較して、向上した色を有することも見い出された。

【0013】さらに、本発明の方法においては、産業的に重要なアクリレートおよびメタクリレートを製造するための製造コストの減少および原料消費の減少も可能である。製造コストの減少は、従来のエステル化法より少ない工程段階でおよび高純度で最終生成物を単離しうることによるものである。さらに、稠密相二酸化炭素中における、多くの反応物および反応生成物の溶解特性により、多くの場合において、未転化反応物が稠密相二酸化炭素から容易に回収され、そして／または、稠密相二酸化炭素に存在するメタクリレートおよび／またはアクリレート生成物から容易に分離される。これは、未転化反応物を次の反応のために反応器に戻すことを可能にし、従って原料コストを減少させ、そして／または、この方法の反応生成物を、後の使用のために比較的高い純度で分離することを可能にする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、反応器内において、触媒、重合抑制剤、および稠密相二酸化炭素の存在下に、アクリル酸、メタクリル酸、またはアクリル酸とメタクリル酸の混合物を、少なくとも1種類のモノヒドロキシ含有化合物および／または少なくとも1種類のポリヒドロキシ含有化合物と反応させることを含んで成る、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、またはそれらの混合物を製造する方法に関する。

【0015】「稠密相二酸化炭素」という用語は、臨界未満 (sub-critical) 物理的状态、近臨界 (near-critical) 物理的状态、臨界 (critical) 物理的状态の二酸化炭素、および超臨界 (supercritical) 物理的状态の二酸化炭素を包含する。

【0016】本発明において、「(メタ) アクリル酸」という用語は、アクリル酸およびメタクリル酸の両方を包含する。同様に、(メタ) アクリレートは、アクリレートおよびメタクリレートの両方を包含し、「ポリエステル(メタ) アクリレート」は、ポリエステルアクリレートおよびポリエステルメタクリレートの両方を包含する。

【0017】「ポリエステル(メタ) アクリレート」という用語は、ポリオールから誘導され、最終生成物に存在する1つまたはそれ以上の(メタ) アクリレート官能基を有する(メタ) アクリレートとして定義される。

【0018】本発明の方法は、モノエステル化合物およ

びポリエステル化合物の両方、および／またはそれらの混合物を製造するために使用することができる。モノエステルは、モノヒドロキシ含有化合物を(メタ) アクリル酸と反応させることによって製造する。本発明に使用しうるモノヒドロキシ含有化合物は、限定されないが、直鎖または分岐鎖C1-18脂肪族モノヒドロキシ化合物、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノール、オクタノール、デカノール、またはこれらの化合物の混合物、ならびに、脂環式モノヒドロキシ化合物、例えば、シクロヘキサノールまたはヒドロキシエチルシクロヘキサノールを包含する。さらに、これらのモノヒドロキシ含有化合物を、種々の量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと反応させて、エトキシ化および／またはプロポキシ化修飾モノヒドロキシ含有化合物を得ることができる。さらに、芳香族モノヒドロキシ化合物、例えば、フェノール、フェノキシエタノール、またはフェノールと種々の量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応生成物も使用することができる。

【0019】ポリエステル(メタ) アクリレートは、ポリヒドロキシ含有化合物を(メタ) アクリル酸と反応させることによって製造する。本発明に使用しうる「ポリオール」とも称されるポリヒドロキシ含有化合物は、2個以上のヒドロキシ基を有する、反応条件に適合性の化合物を包含する。一般に、本発明に使用することができるポリオールは、2個~10個のヒドロキシ基、好ましくは2個~6個のヒドロキシ基、および2個~約36個の炭素原子を有する。これらのポリオールは、分岐鎖または直鎖脂肪族ポリオール、脂環式ポリオール、芳香族ポリオール、ポリエーテルポリオール、およびポリエステルポリオールを包含する。脂肪族ポリオールの例は、限定されないが、ジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、トリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、およびジメチロールプロパン；トリオール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタン；テトラオール、例えば、ペンタエリトリールおよびジトリメチロールプロパン；およびヘキサオール、例えば、ジペンタエリトリールを包含する。脂環式ポリオールの例は、限定されないが、ジメチロールシクロヘキサンを包含する。さらに、脂肪族および脂環式ポリオールを、種々の量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと反応させて、エトキシ化および／またはプロポキシ化ポリオールを得ることができる。エトキシ化および／またはプロポキシ化ポリオールの例は、限定されないが、エトキシ化ヘキサングリコール、プロポキシ化ヘキサングリコール、エトキシ化トリメチロールプロパン、プロポ

キシ化トリメチロールプロパン、エトキシ化グリセリン、プロポキシ化グリセリン、エトキシ化ペンタエリトリール、およびプロポキシ化ペンタエリトリールを包含する。芳香族ポリオールは、限定されないが、ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびビスフェノールAまたはビスフェノールFと種々の量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応生成物を包含する。本発明に使用しうるポリエーテルポリオールは、芳香族ポリエーテルおよび脂肪族ポリエーテルの両方を包含する。ポリエーテルポリオールの脂肪族基は、直鎖、分岐鎖、または環状であってよい。ポリエーテルポリオールの例は、限定されないが、ジエチレングリコール、例えば、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ならびに混合ポリエーテル、例えば、ポリ（プロピレン-エチレン）グリコールを包含する。ポリエステルポリオールは、エステル結合を有するポリオールである。例えば、当業者に既知の有機合成を使用して、過剰のポリオールを二酸または二酸無水物と反応させて、約1個〜約6個のエステル結合および反応性ヒドロキシ基を有する低分子量化合物を得る。前記ポリオールまたは前記ポリオールの混合物のいずれかを使用して、ポリエステルポリオールを製造することができる。ポリエステルポリオールを製造するために使用することができる二酸の例は、限定されないが、琥珀酸およびアジピン酸のような脂肪族二酸、ならびにフタル酸およびテレフタル酸のような芳香族二酸を包含する。さらに、琥珀酸無水物のような脂環式二酸前駆体無水物を使用して、ポリエステルポリオールを製造することもできる。最後に、ポリエーテルおよびポリエステルポリオールを、種々の量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと反応させて、エトキシ化および／またはプロポキシ化ポリオールを得ることができる。

【0020】本発明の方法において、モノヒドロキシ含有化合物を、単一で、または他のモノヒドロキシ含有化合物および／またはポリヒドロキシ含有化合物と組み合わせて、使用することができる。同様に、ポリヒドロキシ含有化合物を、単一で、または他のポリヒドロキシ含有化合物および／またはモノヒドロキシ含有化合物と組み合わせて、使用することができる。さらに、アクリル酸およびメタクリル酸を、単一で、または相互に組み合わせて、使用することができる。当然のことであるが、ヒドロキシ含有反応物の混合物が本発明の方法に使用される場合には、混合エステル生成物が得られる。アクリル酸およびメタクリル酸の混合物が使用される場合も同様であり、生成物は混合エステル生成物となる。しかし、特定化合物が生成物として所望される場合は、所望される生成物に依存して、1種類のヒドロキシ含有反応物、およびアクリル酸またはメタクリル酸のどちらかを

用いて本発明の方法が実施される。

【0021】従って、他の官能基が一般エステル化法および二酸化炭素に適合性であることを条件として、他の官能基がヒドロキシ官能化合物上に存在してもよい。

【0022】本発明の方法において、稠密相二酸化炭素は、いくつかの反応物のための溶剤として作用することができる。しかし、他の反応物は、稠密相二酸化炭素において可溶性でないかまたは僅かに可溶性であるにすぎない。これらの不溶性または僅かに可溶性の反応物に対しては、稠密相二酸化炭素は、反応物の分子希釈が存在するプロセス状態を作り出すことによって、反応を促進させるように機能する。理論に縛られるものではないが、稠密相二酸化炭素が、熱移動および分子相互作用のような反応プロセスを媒介するように機能し、かつ、溶剤が実際に存在する場合に一般に生じる他のいくつかの溶剤様の機能を発揮すると考えられる。同様に、稠密相二酸化炭素はこれらの特性を肯定的に、それを含まなければ「無溶剤」または正味の反応に提供する。

【0023】本発明の方法における目的は、(メタ)アクリレート官能性生成物を製造することである。従って、出発ヒドロキシ官能化合物のヒドロキシ官能価の少なくとも約5.0%を、(メタ)アクリル酸で官能化するのが好ましい。ヒドロキシ官能基の約50%〜約100%を官能化するのが好ましい。

【0024】ヒドロキシ官能基の少なくとも5.0%が官能化されるように、(メタ)アクリル酸反応物の量は、ヒドロキシ官能基1モルにつき(メタ)アクリル酸約0.05モル〜約2.0モルで変化するべきである。ヒドロキシ官能基1モルにつき(メタ)アクリル酸反応物約0.5モル〜約2.0モルであるのが好ましい。

【0025】本発明の方法においては、触媒を使用してエステル化反応を促進するのが好ましい。150℃未満の温度において少なくともいくつかのエステル化触媒活性を示す固体、液体、または固体と液体の組み合わせ物である従来のエステル化またはエステル交換触媒を、本発明の方法に使用することができる。一般的な触媒は、硫酸、スルホン酸、イオン交換樹脂、鉱酸、酸性白土、ある種の金属化合物、および支持触媒(supported catalysts)を包含する。スルホン酸触媒は、限定されないが、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、およびそれらの混合物を包含する。イオン交換樹脂は、スルホン酸官能価を有する樹脂、例えば、Rohm & Haas Companyから入手可能なAMBERLYS3A-15、Aldrich Chemical Companyから入手可能なDOWEX3-タイプ、またはスルホン酸官能価を有する他の樹脂であるのが好ましい。鉱酸は、限定されないが、硫酸を包含する。さらに、Aldrich Chemical Companyから入手可能な酸処理K-10 Montmorilloniteのような支持触媒も使用することができる。

【0026】一般に、非支持触媒は、二酸化炭素を含

ない反応混合物中の反応物の重量に基づき、約0.5重量%～約10重量%の量で使用され、触媒の有効性に依存して変化する。固体触媒または支持触媒、例えばイオン交換樹脂を使用する場合には、存在する触媒部位の有効濃度が重要であり、固体または支持触媒の特定重量は重要ではない。しかし、反応器が十分な量の触媒を含有して、反応が妥当な速度で進むようにしなければならない。反応器の含有物の攪拌は、反応物と触媒の接触を促進する。イオン交換樹脂のような不均質固体触媒の場合は、種々の寸法の樹脂ビーズを使用することができ、その場合には、反応物が樹脂ビーズを含有する床または反応域 (reactor zone) を通り、触媒活性部位と接触する。反応物は、稠密相二酸化炭素の物理的特性および溶解輸送特性 (solubility transport properties) によって、これらの活性部位と接触することができる。

【0027】重合抑制剤も本発明の方法に使用することができる。安定剤と称されることもあるこれらの抑制剤は、反応プロセスの間の反応物の重合を遅らせるかまたは防止し、本発明のエステル化法によって製造される生成物がさらに反応するかまたは分解するのを防止するかまたは最少限にする。抑制剤は一般に、少なくともある程度、反応プロセスの開始時に、一般に(メタ)アクリル酸反応物中に存在し、そして/または、反応プロセスの進行前、進行中、または進行後に、追加的に添加することができる。本発明に使用しうる従来の重合抑制剤は、キノン型抑制剤、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンのメチルエーテル、および当分野で既知の種々の他の置換キノン、ある種の銅含有物質、例えば、酸化銅

(I) および炭酸銅、他の既知の安定剤、例えば、フェノチアジン、メチレンブルー、ならびに、引用により本明細書の一部を構成するRosenkranzらの米国特許第4053504号、Broussardらの米国特許第3899740号、およびRosenkranzらの米国特許第4059721号に記載の多くの安定剤を包含する。これらの安定剤は一般に、それ自体が抑制特性を有する空気(酸素)との組み合わせにおいて、または相互の組み合わせにおいて使用することができ、また、単一で使用することもできる。抑制剤の有効性は、反応前、反応中、および反応後における酸素の存在または温度などの条件によって、肯定的または否定的な影響を受ける。反応混合物に添加される重合抑制剤の量は、当分野において一般に使用される量である。一般に、重合抑制剤は、反応混合物中の(メタ)アクリル酸の重量に基づいて最大約30,000ppmの量で添加される。本発明の方法において、重合抑制剤は、反応混合物中の(メタ)アクリル酸の重量に基づいて最大10,000ppmの量で存在するのが好ましく、10～10,000ppmの量で存在するのが好ましい。さらに、二酸化炭素流におけるいくらかの酸素の存在が有利である。

【0028】周知のように、全ての気体が臨界温度およ

び臨界圧を有する。臨界温度は、それより高い温度においては圧力の増加によって気体が液化されない温度であり、臨界圧は、それより高い圧力においては温度の上昇によって液体が気体に変換されない圧力である。二酸化炭素に関して、臨界温度は31.1℃であり、臨界圧は73.8バールである。本明細書において使用される

「超臨界二酸化炭素」という用語は、31.1℃より高い温度、および73.8バールより高い圧力における二酸化炭素を意味する。「稠密相二酸化炭素」という用語は、少なくとも部分的に液体様特性を有する二酸化炭素を意味し、これは臨界未満、臨界、または超臨界の物理的状態のいずれかであることができる。稠密相二酸化炭素を生じる温度および圧力の範囲は、当業者に既知である。

【0029】本発明においては、超臨界物理的形態の稠密相二酸化炭素の存在下に反応を行うのが好ましい。反応は、臨界温度より高い温度において容易に進み、圧力が臨界圧に近い、臨界圧か、または臨界圧より高い場合に、反応物および生成物の溶解度の調節が容易になり、最良の結果が得られる。そのような場合、反応器内の温度は、31.1℃～約140℃であり、圧力は、約70バール～約400バールである。

【0030】超臨界状態の稠密相二酸化炭素は、それを非常に好ましい反応溶剤にする多くの特性を有する。それは、種々の有機反応条件において不活性である。それは、高拡散性であり、固相基材 (supports) に容易に浸透することができる。温度および/または圧力を変化させることによって、溶解パラメーターを変化させて、未溶解(沈殿物)または相分離の種々の反応物および反応生成物を選択的に溶解させることができる。また、本発明のエステル化反応における稠密相二酸化炭素の使用は、反応生成物の回収における問題を最少限にする。その理由は、稠密相二酸化炭素がガス状になるように単に減圧することによって二酸化炭素が除去され、それによって、使用された試薬、副生成物、および他の反応溶剤を除去するために有機合成において一般に行われる洗浄、蒸留、および他の面倒なコストを要する分離プロセスの必要が回避されるためである。

【0031】稠密相二酸化炭素の存在下における(メタ)アクリレートおよび/またはポリエステル(メタ)アクリレートの製造は、従来の炭化水素溶剤反応または正味反応と対照的に、反応プロセスから単離される生成物の色を非常に向上させることも見いだされた。理論に縛られるものではないが、色の減少は、穏やかな反応条件、即ち、低温および短い反応時間、正味反応と比較した場合の反応物の稀釈、溶剤反応における炭化水素溶剤不純物の不存在、および/または本発明の方法に使用される生成物単離条件の結果であると考えられる。

【0032】追加の溶剤を使用せずに稠密相二酸化炭素を使用するのが好ましいが、(メタ)アクリレートエス

テルと適合性の少量の他の非反応性溶剤を補助溶剤として使用することができる。補助溶剤は、稠密相二酸化炭素に溶解しにくい反応物の溶解性を高めるのに有効である。補助溶剤の選択においては、補助溶剤が、所定の温度および圧力条件において単離される生成物とは非常に異なる稠密相二酸化炭素中の溶解特性を有すべきである。これは、稠密相二酸化炭素の失速段階プロセス (let-down step processing) における圧力を調節することによって、所望生成物からの補助溶剤の分離を比較的容易にする。補助溶剤は、単一で、または他の補助溶剤と組み合わせて使用することができる。補助溶剤の合計量は、二酸化炭素の容量に基づいて約5容量%未満に制限すべきである。さらに、補助溶剤は、反応物と反応性でないことが必要とされ、稠密相二酸化炭素中において安定であることを必要とする。補助溶剤は炭化水素化合物であるのが好ましい。許容される補助溶剤の例は、シクロヘキサン、ヘキサン、および他の同様の化合物を包含する。溶剤の導入は、環境問題、反応混合物からの除去、および/または最終生成物の精製のような、溶剤取扱いに伴う種々の問題を生じるので、追加の溶剤を本発明に使用しないのが好ましい。

【0033】本発明の方法における補助溶剤の不存在下の二酸化炭素の使用は、効率の向上、最少限の廃棄物処理、低い原料コストなどの利点を有する。さらに、補助溶剤を使用せずに得られる本発明の生成物は、従来の熱エステル化反応によって得られる同種の生成物より、減少した色、少ない副生成物などの向上した品質を有する。

【0034】本発明に使用される反応器は、攪拌手段を有さないか、または好ましくは反応器の含有物を攪拌することができる、耐圧容器 (pressure capable vessel) であるべきである。「静止」反応法は、反応物を反応器に装填し、二酸化炭素を反応器に装填する方法である。反応器の内圧を所望反応圧に増加させて、稠密相の二酸化炭素を得る。これは、限定されないが、加圧下の二酸化炭素の直接装填、気体としての二酸化炭素の装填と二酸化炭素の密度を増加させるための反応器内の圧力および温度の上昇、または両方の組み合わせを包含する当分野で既知の種々の方法によって行うことができる。温度は、反応器の外部加熱、反応器の内部加熱、または二酸化炭素の圧縮の結果としての加熱のような、当分野において既知の方法によって上昇させる。

【0035】一般に、反応混合物を所定時間にわたって高温に維持して、ヒドロキシル基のエステルへの少なくとも5%の変換を得る。ヒドロキシル基の少なくとも50%の変換を得るのに十分な時間にわたって反応混合物を高温に維持するのが好ましく、水除去法および/または反応生成物除去法を使用して、ヒドロキシル官能基の(メタ)アクリレートへの少なくとも85%またはそれ以上の変換を達成するのがより好ましい。反応器の加熱

は、外部または内部熱源によって行うことができ、また、反応器内の二酸化炭素の圧縮によって加熱することもできる。一般に、反応温度は、ほぼ室温(約23℃)~約140℃、好ましくは約60℃~120℃、より好ましくは70℃~100℃である。

【0036】一般に、反応器の含有物の圧力を増加させることによる反応器の加熱の他に、少なくとも1つの外部または内部加熱源が必要である。一旦、反応器が加熱され加圧されると、反応器は、所定時間にわたって、この温度および圧力において、またはそれに近い温度および圧力において維持される。最適な反応に必要な所望温度および圧力の数値は、使用される特定の反応物に依存して変化し、主に、これらの稠密相二酸化炭素中での異なる溶解度および他の反応特性によって変化する。稠密相二酸化炭素における反応の良好な溶解性が好ましいが、それは本発明の方法が成功するために必要ではない。稠密相二酸化炭素は、反応物の輸送剤、稀釈剤、および/または溶剤として作用することができる。生成物(メタ)アクリレートおよび/またはポリエステル(メタ)アクリレートの溶解性も好ましいが、これも絶対的に必要というわけではない。反応器が所望の温度および圧力に維持される時間は、反応条件、ならびに生成物および生成組成物 (product composition) の所望収量に依存して変化する。

【0037】攪拌反応器は一般に、攪拌手段を有する。この攪拌手段は、反応器の含有物を攪拌する役割をする。攪拌は一般に、反応器の含有物を攪拌する電磁攪拌バーおよび外部回転電磁攪拌器を使用して行うことができる。当業者に既知の他の攪拌手段 (stirring or agitation means) も使用することができる。反応物および/または触媒を支持する不活性基材が存在してもよく、存在しなくてもよい。不活性基材が存在する場合は、攪拌機構が、基材の粒子を攪拌するのに適していなければならない。あるいは、「スパージ管」配置を包含する当分野において既知の適切な導入手段によって、稠密相二酸化炭素を反応混合物に通すことによって、反応器含有物を攪拌することができる。このような配置において、ほぼ一定の温度および圧力に維持しながら、稠密相二酸化炭素を反応器に流し込む。さらに、反応器の圧力を調節する可動ガスケット、反応室を観察するための目視窓、および/または当分野で既知の種々の器具を、反応器に取り付けてもよい。

【0038】ヒドロキシ官能化合物および(メタ)アクリル酸、ならびに触媒および重合抑制剤を含有する反応混合物を、不活性固体基材に吸着させることもできる。不活性固体基材の例は、限定されないが、グラスウール、珪藻土、ヒドロマトリックス、または他の固体材料を包含する。固体吸着基材と組み合わせた反応混合物を、反応器に装填し、当業者に既知の方法によって稠密相二酸化炭素を反応混合物および基材と接触させる。

【0039】反応物、触媒、および安定剤を、二酸化炭素の加圧の前に最初に添加するか、半連続的方法において断続的に添加するか、または二酸化炭素と一緒に反応器に連続的に供給することができる。本発明の方法に使用される反応混合物は、反応器に添加または導入する前に予備混合するか、分離した流れとして反応器に同時に供給するか、または種々の成分を単一流において組み合わせ、一方、他の成分を別の流れにおいて反応器に供給することができる。さらに、本発明の方法は、回分法、半連続回分法、連続法、またはこれらの方法の1つまたはそれ以上の組み合わせにおいて、実施することができる。

【0040】一般に、回分法においては、二酸化炭素を反応器へ導入する前に、ヒドロキシ官能化合物、(メタ)アクリル酸、触媒、および重合抑制剤が、反応器に装填される。二酸化炭素は気体状態または液体状態において反応器に添加することができる。二酸化炭素が気体状態において反応器に添加される場合は、圧力および/または温度を調節して、気体二酸化炭素を稠密相二酸化炭素に変換しなければならない。二酸化炭素が反応器に装填されたときに、必要であれば、反応器の含有物が加熱される。一般に、二酸化炭素の圧縮が、反応物の反応を開始させる温度になるまで反応器を十分に加熱しない場合は、いくらかの熱が反応器に供給される。さらに、液体二酸化炭素が、反応を行う温度より低い温度において反応器に添加される場合は、熱を反応器に供給して反応を開始させる必要がある。外部加熱手段または内部加熱手段によって熱を反応器に適用して、温度を所望の高さに維持することができる。反応が所望の変換レベルに到達したときに、反応器から二酸化炭素を排出することによって、反応器の圧力を減少させる。次に、二酸化炭素中の反応生成物の溶解特性に依存して、反応生成物を、反応器および/または排出二酸化炭素から回収する。

【0041】一般に、半連続回分法においては、反応混合物の初期装填が、回分法と同様に行われる。反応を所定時間にわたって進行させる。この時点で、反応器中の反応混合物の一部が、反応器からの二酸化炭素の一部または全部の排出によって除去される。新たなまたは循環された二酸化炭素を、反応器に再添加する。任意に、追加の反応物も反応器に添加することができる。この一連の工程段階を、少なくともさらに1回反復することができる。一連の段階を数回反復して、出発物質の所望の変換レベルに到達するのが好ましい。反応器内の含有物の圧力および温度を、ほぼ一定の圧力および温度に戻すか、および/または維持するのが好ましい。反応器に追加の二酸化炭素を添加し、次に、必要であれば反応器の含有物を圧縮することによって、一定の圧力またはほぼ一定の圧力に維持することができる。あるいは、排出段階後に反応混合物に残留する二酸化炭素を圧縮すること

によって、反応器内の圧力を維持することができる。反応が所望の変換レベルに到達したときに、反応器内の含有物を排出して、目的とする(メタ)アクリレート生成物を回収する。

【0042】連続法においては、反応物、二酸化炭素、および所望により触媒および/または重合抑制剤を、反応器に連続的に供給する。一般に、触媒は、触媒層(catalyst zone)または触媒床として反応器に配置される。反応物が、反応器内の触媒層または触媒床を通過して、反応が進む。未変換反応物、エステル化生成物、副生成物、および二酸化炭素を、反応器から連続的に除去する。当業者に既知の通常の方法を用いて、未変換反応物、副生成物、および二酸化炭素から、生成物を回収することができる。

【0043】本発明の方法に使用される二酸化炭素は、大気中に排出することができる。対照的に、二酸化炭素を、中純度～高純度でかなり容易に回収することができる。工程に循環させることができる。二酸化炭素の回収は、製造コストを減少させるので有利であり、二酸化炭素の回収はかなり容易である。反応器内の圧力を減少させるか、または超臨界液体抽出法に関連して当分野で既知のように、比較的低压の種々の採集器を通して圧力を逃がすことによって、反応器から二酸化炭素を回収することができる。

【0044】ある程度の残留量の反応物および/または生成物は、排出二酸化炭素に可溶性であり、従って、これらの反応物および/または生成物は、放出が制御される圧力および温度条件に依存して、反応器から除去され、当初は二酸化炭素との溶液中に残留する。従って、溶解成分を除去せずに二酸化炭素を反応器に再循環させるか、または二酸化炭素を処理して、溶解成分、例えば、未変換反応物、生成物、または副生成物を、二酸化炭素から回収するのが有利である。二酸化炭素が単に大気に排出される場合には、生成物および/または反応物が失われて環境に放出されるので、環境的観点から二酸化炭素を循環、回収、および/または捕捉するのが好ましい。二酸化炭素を反応器に再循環させるか、または未変換反応物または生成物を回収することによって、原料購入に伴う運転コストが減少される。さらに、反応器から放出される二酸化炭素から生成物を取得することによって、目的生成物の収量が増加し、その結果として、目的生成物の製造コストを減少させることができる。超臨界液体抽出法の分野において既知の圧力/温度減少のような方法によって二酸化炭素を処理して、二酸化炭素から溶解物質を、当分野において既知の原料および/または生成物の吸着法によって、または当業者に既知の他の精製法によって分離することができる。前記のように二酸化炭素は一般にいくつかの反応物および/または生成物の溶剤であるために、稠密相二酸化炭素の連続流が本発明の方法に使用される場合には、二酸化炭素の循環が

特に有利である。稠密相二酸化炭素の連続流の使用によって、所望のエステル化度に到達する前に、反応器から流出する二酸化炭素と一緒に、これらの反応物および生成物が除去される。従って、二酸化炭素の回収、ならびに、二酸化炭素中の溶解成分としての原料の単離または循環が、原料効率ならびに生成物の生産性および回収を最大限にするために望ましい。

【0045】水、生成物、および／または他の生成した副生成物を、反応混合物から除去して、最適なエステル化度を得るのが好ましい。これは、反応が平衡反応であり、従って、水、生成物および／または副生成物の除去が、ヒドロキシル基の対応する（メタ）アクリレートへの完全な変換に向かって、その平衡を移動させることによるものである。しかし、水、生成物、および／または副生成物の除去は、稠密相二酸化炭素の存在下の（メタ）アクリレートエステルおよび／またはポリエステル（メタ）アクリレートの生成を成功させるために、本発明に不可欠ではない。水、生成物、および／または副生成物を反応器から除去しない場合には、反応は中等度～実質的程度の完結度で進行する。この完結度は、反応物の化学量論を包含する種々のパラメーターに依存する。

【0046】当業者に既知の、稠密相二酸化炭素加压に適合性の、任意の従来の水除去法を使用することができる。圧力を逃がす間に適用できる水除去法、生成物および／または副生成物除去法は、限定されないが、液体反応物の上方の蒸気領域のスウィーピング（sweeping）、反応混合物のスパージング（sparging）、あるいは反応混合物および原料の安定性ならびに二酸化炭素に適合性の不活性ガスまたはガス混合物を用いて前記の両方を行う方法を包含する。水、生成物および／または副生成物を反応器から除去するために、圧力を逃がす間に二酸化炭素を単一でスパージ（sparge）として使用することができ、また、他の気体を二酸化炭素混合物中に導入することができる。空気も二酸化炭素中の成分として使用することができ、空気は反応物および生成物の安定化を付加的に補助するので、キノン型抑制剤または他の酸素活性化される抑制剤が存在する場合に、特に適している。反応器において、または二酸化炭素を用いる周期的な排出／再加圧サイクルにおいて反応条件を維持しながら、反応器からの連続的二酸化炭素排出または段階的排出によって、生成する水、生成物および／または副生成物を反応域から除去するのが好ましい。

【0047】水、生成物および／または副生成物が反応器から除去されたときに、コールドトラップのような通常的手段によってそれらを捕捉することができる。加压反応域から水を除去する1つの好都合な方法は、反応域への稠密相二酸化炭素の連続流およびそれと同時に反応域からの減圧流を使用することである。反応器から流れる二酸化炭素の圧力を、圧力開放バルブによって減圧し、稠密相二酸化炭素中に溶解していた水を溶解度の減

少によって分離させる。これは、二酸化炭素圧が低下し、気体状になるため、ならびに気体中の水の単純な溶解飽和のためである。当分野で既知の二酸化炭素流の他の乾燥法、例えば分子篩および半透膜も、可能な水除去の選択肢である。物理的吸着を包含する付加的な水吸着法を使用するかまたは使用しないコールドトラップも、使用することができる。Aldrich Chemical Companyから入手可能なDRIERITE®のような吸着剤、および分子篩が、二酸化炭素の循環前に二酸化炭素ガス流から水を除去するために使用しうる有効な物質である。同様に、超臨界液体抽出の分野において既知の方法を使用して、除去されたエステル化生成物を、回収し、分別し、精製することができる。

【0048】本発明の方法において、反応器内の二酸化炭素圧を減少させることができ、追加の反応物および／または二酸化炭素を、半連続回分法様式のように、反応器に装填することができる。新たに添加される二酸化炭素の圧力を、必要であれば再上昇させて、稠密相二酸化炭素を得ることができる。反応器への追加の反応物の添加は、初めの加压で反応しなかった反応器内の初期装填の残留反応物を反応させ、そして、新たに添加された反応物を反応させる働きをする。

【0049】前記のように、プロセスの生成物を回収できるようにするため、および前記した他の理由から、二酸化炭素が反応器から放出される。減圧の際に起こる温度低下（Joule-Thompson効果）による閉塞（plugging）を最少限にするように適切に配置された適切なバルブによって、二酸化炭素の圧力を減少させて、反応物、生成物、副生成物を包含する稠密相二酸化炭素に溶解した物質の回収を可能にする。これらの物質の回収は、適切な採集器において、超臨界液体抽出の分野において既知の方法によって行うことができ、溶解生成物の特性ならびに採集器内の温度および圧力に依存して、液体、固体、またはその両方の組み合わせの形態で行うことができる。

【0050】また、本発明の方法によって製造される最終生成物は、当分野において既知の従来法によっても、反応混合物および反応工程から回収および単離することができる。これらの方法は、水洗浄、溶剤洗浄、中和、溶剤除去、および蒸留法、ならびにエステル化および一般有機化学の分野において既知の他の方法を包含する。さらに、本発明の方法による生成物が、エステル化反応からのいくつかの水を含有し、生成物が二酸化炭素に可溶性である場合は、水性生成物を稠密相二酸化炭素でさらに抽出することによって生成物を水から回収することもできる。二酸化炭素に可溶性の生成物を、稠密相二酸化炭素によって、抽出相に溶解させる。稠密相二酸化炭素および二酸化炭素に可溶性の反応生成物を含有するこの抽出相を減圧して、稠密相二酸化炭素を気体二酸化炭素に変換する。二酸化炭素が気相に変わる際に、生成物

を回収する。

【0051】下記実施例は、当業者が本発明をより深く理解するために記載される。これらの実施例は、いかなる意味においても本発明を限定するものではない。

【0052】

【実施例】実施例1

2.82 gのトリメチロールプロパン、5.0 gのアクリル酸、および0.1 gのフェノチアジンを混合し、3.47 gのヒドロマトリックスに吸着させて、反応混合物を調製した。100 mLの円筒形超臨界液体抽出／反応セル（セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置されている）に、下記の順序で下から層状に装填した：5.6 gのヒドロマトリックス／11.3 gの反応混合物／2.3 gのヒドロマトリックス／2.0 gのAMBERLYST[®]A-15イオン交換樹脂／1.0 gのヒドロマトリックス。二酸化炭素をセルに装填し、セルを70℃において105バールに加圧した。セルの含有物を、この静的条件下に15分間維持した。次に、二酸化炭素抽出流を約4時間にわたって、セルからゆっくり連続的に排出した。この4時間にわたってセル圧を105バールにおいて1時間維持し、次に、3時間にわたって温度を73℃～76℃に維持しながら、その圧力を125～130バールに上昇させた。二酸化炭素抽出は連続的であり、二酸化炭素ガスの合計容量が4時間で約256 L（ガス流量計を使用して、周囲温度および圧力において気体として測定）になった。二酸化炭素の排出中に、ドライアイス冷却したU字型採集管でのコールドトラップを使用して、試料の一部を採取した。4時間後、抽出／反応セルを十分に減圧し、減圧プロセスの含有物をコールドトラップを用いて単離した。セルからの5.6 gの合計重量損失（全段階の合計）が生じた。しかし、アクリル酸のような揮発物の不十分なトラップの故に、3.8 gのみの合計生成物が実際に採取された。ゲル形成の徴候は観察されなかった。抽出プロセスの間に採取された最終抽出物1.8 g中のトリメチロールプロパンおよびそのアクリレート誘導体のガスクロマトグラフィー分析は、下記の通りであった（概略）：12.7面積%のトリメチロールプロパントリアクリレート、49.5面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、24面積%のトリメチロールプロパンモノアクリレート、3面積%のトリメチロールプロパン、ならびに残りの長い保持時間物質および他の残留生成物。さらに、非測定量のアクリル酸も存在した。合計セル重量損失は、トリメチロールプロパンおよびアクリル酸反応物の初期装填に基づき、理論値の約70%に相当した。基材マトリックスの含有物をアセトンで抽出した。ガスクロマトグラフィーによる残留基材マトリックス材料のアセトン抽出の分析は、下記の通りであった（概略）：セルからの二酸化炭素の排出（venting）または拔取り（bleeding）によってセルから抽出されなかった残りの30%の反応物（アクリル

酸、トリメチロールプロパン、および残留トリメチロールプロパンアクリレート）中の9.2面積%の未反応トリメチロールプロパン。

【0053】実施例2

2.8 gのトリメチロールプロパン、9.2 gのアクリル酸、および0.2 gのフェノチアジンを混合した。この混合物に、10.0 gのAMBERLYST[®]A-15イオン交換樹脂触媒を加えた。最後に、10.0 gのヒドロマトリックスを加え、その混合物を混合して、流動性の湿った粉末を形成した。その混合物を、100 mLの円筒形の超臨界液体抽出／反応セル（セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置されている）に装填した。二酸化炭素をそのセルに装填し、80℃において約110バールに加圧した。混合物をこの静的条件下に約4時間維持した。この維持時間後に、セルからの二酸化炭素の制御排出を行って、セルの含有物を抽出した。この排出プロセスの間に、新たな二酸化炭素のセルへの添加および圧縮によって全反応セル圧を約110バールに維持した。排出二酸化炭素を、ドライアイスに浸したU字型採集容器に通した。二酸化炭素からの生成物の回収は、二酸化炭素圧が周囲条件に戻るときに行われる。この抽出段階によって排出される二酸化炭素の量は、ガス流量計によって測定したところ約165 L（周囲温度および圧力において）であった。次に、追加の二酸化炭素を抽出／反応セルに装填せずに、抽出／反応セルを十分に減圧した。減圧プロセスからの追加の生成物を、前記と同様のコールドトラップを使用して単離した。ガスクロマトグラフィーによって、採集管の含有物を分析した。酸価測定に基づいて、採取した画分の約75重量%がアクリル酸であった。約0.75 gの採集管の他の含有物（存在するアクリル酸は除く）は、アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパンのガスクロマトグラフィーによって下記のものであることが分かった（概略）：7.2面積%のトリメチロールプロパントリアクリレート、20面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、および残りの高分子量物質または他の残留生成物。回収されたアクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種の収率は、トリメチロールプロパン反応物の初期装填量に基づき、理論値の約1.3%に相当する。残留セル含有物をセルから除去し、追加の5.0 gのアクリル酸と混合し、セルに再装填し、二酸化炭素で再加圧し、110バールおよび80℃において、さらに2時間維持した。次に、セルの次の抽出を行い、第二抽出段階の含有物を、第一段階と同様に単離した。第二抽出の間に、約170 Lの二酸化炭素ガス（周囲温度および圧力において測定）の合計抽出流をセルから除去し、一方、抽出／反応セルは、新たな二酸化炭素の添加および圧縮により圧力および温度を維持する。酸価測定に基づいて、採取画分の約50重量%がアクリル酸であった。採集管の他の約2.84 gの含有物

(存在するアクリル酸は除く)は、アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種のガスクロマトグラフィーによって下記のものであることが分かった(概略): 74面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、10.6面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、および残りの高分子量物質または他の残留生成物。回収されたアクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種の収率は、トリメチロールプロパン反応物の初期装填量に基づき、理論値の約48%に相当する。この抽出後、追加の二酸化炭素を抽出/反応セルに装填せずに、抽出/反応セルを十分に減圧した。トリメチロールプロパンの初期装填量に基づき理論値の約40%であると算出された残留基材マトリックスのアセトン抽出のガスクロマトグラフィー分析は、下記の通りであった(概略): 27面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、21面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、11面積%のトリメチロールプロパンモノアクリレート、5面積%のトリメチロールプロパンポリオール、および23面積%の高分子量生成物、および他の残留生成物。この反応順序のトリメチロールプロパンヒドロキシルの合計エステル化度(計算値)は約87%である。

【0054】実施例3

2.8gのトリメチロールプロパン、8.9gのアクリル酸、および0.1gのフェノチアジンを混合した。この混合物に、10.1gのAMBERLYST[®]A-15イオン交換樹脂触媒を加えた。最後に、10.1gのヒドロマトリックスを混合物に加え、その混合物を混合して、流動性の湿った粉末を得た。反応セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置された100mLの円筒形の超臨界液体抽出/反応セルに、5.1gのヒドロマトリックス、次に32.0gの前記混合物を下から順に装填した。二酸化炭素をセルに装填し、セルを77℃において約100バールに加圧した。混合物をこの静的条件下に2時間維持した。次に、圧力を120バールに上昇させた。混合物を120バールおよび74~76℃の温度範囲においてさらに2時間維持した。次に、反応器圧を125~130バールに維持しながら、抽出/反応セルからの排出により、ゆっくりと二酸化炭素抽出を行った。合計約225L(ガス流量計を使用して、周囲温度および圧力において測定)の二酸化炭素を使用して、抽出を約3時間継続した。U字型採集管(管1~2)のいくつかのドライアイス冷却セクションにおけるトラップによって、抽出流の一部を単離した。

【0055】採集管No. 1において、合計3.5gの液体を、約83L(周囲温度および圧力において気体として測定)の二酸化炭素ガスから単離し、アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種をガスクロマトグラフィーによって分析した。下記の成分を含むことが分かった(概略): 20面積%のトリメチ

ロールプロパンジアクリレート、73面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、および3+面積%の長い保持時間物質および他の残留生成物。酸価測定は、この単離物が約72重量%のアクリル酸をも含有することを示した。

【0056】採集管No. 2において、合計2.0gの抽出生成物を、約88L(周囲温度および圧力において気体として測定)の二酸化炭素抽出流から単離し、アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種をガスクロマトグラフィーによって分析した。それは下記の成分を含有した(概略): 13面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、79面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、および4+面積%の長い保持時間物質および他の残留生成物。酸価測定は、この単離物が約18重量%のアクリル酸をも含有することを示した。

【0057】二酸化炭素置換を行わずに、抽出セルを十分に減圧した。この反応セルの十分な減圧後に、残留ヒドロマトリックス試料をアセトンで抽出し、アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種をガスクロマトグラフィーによって分析した。それは下記の成分を含有した(概略): 4.9面積%のトリメチロールプロパン、13.4面積%のトリメチロールプロパンモノアクリレート、18.3面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、35.6面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、16+面積%の高分子量物質および他の残留生成物。この試料の酸化測定は、約18重量%の遊離アクリル酸を示した。

【0058】実施例4

2.8gのトリメチロールプロパン、9.0gのアクリル酸、および0.13gのフェノチアジンを混合した。この混合物に、9.9gのAMBERLYST[®]A-15イオン交換樹脂触媒を加えた。最後に、7.6gのヒドロマトリックスを加え、全混合物を混合して、流動性の湿った粉末を得た。反応セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置された100mLの円筒形の超臨界液体抽出/反応セルに、4.6gのヒドロマトリックスを予め添加した後、流動性の湿った粉末をセルに装填した。二酸化炭素を装填し、73℃~75℃において約110~115バールに加圧した。混合物を、これらの静的条件下に約4時間維持した。次に、二酸化炭素の添加または圧縮を行わずに、抽出/反応セルを減圧して、セル含有物の抽出を最少限にした。抽出/反応セルのヒドロマトリックスを、アセトンで抽出し、得られる抽出物の反応生成物を分析した。アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種のガスクロマトグラフィー面積%分析は、下記の通りであった(概略): 1.4面積%のトリメチロールプロパン、6.3面積%のトリメチロールプロパンモノアクリレート、31.5面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、46.5面積%

のトリメチロールプロパントリアクリレート、および9 + 面積%の他の残留物。

【0059】実施例5（対照、無触媒）

2.8 gのトリメチロールプロパン、8.4 gのアクリル酸、および0.2 gのフェノチアジン、および16.9 gのヒドロマトリックスの混合物を調製した。反応セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置された100 mLの円筒形の超臨界液体抽出／反応セルに、その混合物を装填した。二酸化炭素を装填し、約73℃～75℃において、約125バールに加圧した。混合物をこれらの条件下に4時間維持した。次に、追加の二酸化炭素の添加および圧縮によって抽出／反応セルの温度および圧力を維持しながら、抽出／反応セルを抽出し、約50 Lの二酸化炭素を排出させた。二酸化炭素ガスが流入するドライアイス冷却U字管に抽出生成物を採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリメチロールプロパン種のガスクロマトグラフィー分析は、出発物質トリメチロールプロパンだけが存在することを示した。採取された抽出物、またはヒドロマトリックスの十分な減圧および抽出後の抽出／反応セル含有物のガスクロマトグラフィー分析によって、有意量のアクリレート化ポリオール生成物は見い出されなかった。

【0060】実施例6

3.0 gの1,6-ヘキサジオール、8.0 gのアクリル酸、および0.3 gのフェノチアジンを混合した。この混合物に、10.2 gのAMBERLYST₃A-15イオン交換樹脂触媒を加えた。最後に、10.0 gのヒドロマトリックスを加え、その混合物を混合して、流動性の湿った粉末を得た。反応セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置された100 mLの円筒形の超臨界液体抽出／反応セルに、その混合物を装填した。二酸化炭素を装填し、72℃において約95バールに加圧した。混合物を、この静的条件下に約2時間30分維持した。新たな二酸化炭素の添加および圧縮によって抽出／反応セルの温度および圧力を維持しながら、複数の冷却採集管を通る二酸化炭素の制御排出によって抽出／反応セルを抽出して、下記の抽出物を得た：

採集管1：（この採取では、約100バールの圧力において0.3 gを採取した）

アクリレート化および非アクリレート化1,6-ヘキサジオール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：6.6面積%の1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、90.2面積%の1,6-ヘキサジオールジアクリレート、および2 + 面積%の長い保持時間物質および他の生成物残留物。

採集管2：（約110バールの圧力において0.9 gを採取した）

アクリレート化および非アクリレート化1,6-ヘキサジオール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：3.6面積%の1,6-ヘ

キサジオールモノアクリレート、93.3面積%の1,6-ヘキサジオールジアクリレート、および2 + 面積%の長い保持時間物質および反応残留物。

採集管3：（約130バールの圧力において1.0 gを採取した）

アクリレート化および非アクリレート化1,6-ヘキサジオール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：2.1面積%の1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、95.3面積%の1,6-ヘキサジオールジアクリレート、および2 + 面積%の長い保持時間物質および他の生成物残留物。

【0061】次に、抽出／反応セルを、二酸化炭素を置換せずに十分に減圧した。減圧後、ヒドロマトリックスのアセトン抽出を行い、抽出溶液を単離した。抽出溶液のアクリレート化および非アクリレート化1,6-ヘキサジオール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：19.5面積%の1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、70面積%の1,6-ヘキサジオールジアクリレート、および8 + 面積%の長い保持時間物質および他の生成物残留物。

【0062】実施例7

5.0 gのヒドロマトリックス、0.1 gのフェノチアジン、および7.5 gのアクリル酸の混合物を調製した（混合物No. 1）。10.0 gのトリプロピレングリコール、16.2 gのAMBERLYST₃A-15イオン交換樹脂、および0.5 gのヒドロマトリックスの第二混合物も調製した（混合物No. 2）。反応セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置された100 mLの円筒形の超臨界液体抽出／反応セルに、下から順に下記のを装填した：3.3 gのヒドロマトリックス／混合物No. 1／1.9 gのヒドロマトリックス／混合物No. 2／4.6 gのヒドロマトリックス。二酸化炭素を装填し、80℃において約150バールに加圧した。この系からの二酸化炭素のゆっくりした連続排出を4時間維持し、その4時間にわたって温度を約80℃に維持した。新たな二酸化炭素のセルへの添加および圧縮によって、その4時間の内の最初の2時間30分は圧力を150バールに維持し、その4時間の内の最後の1時間30分は圧力を175バールに維持した。その4時間の内の種々の時間において、種々のドライアイス冷却U字型採集管において試料を採取した。次に、抽出／反応セルを十分に減圧した。残留する抽出／反応セルの含有物を、アセトンで抽出し、この抽出物を分析した。試料を下記のように採取した。

試料1：150バールおよび80℃で、5 Lの二酸化炭素ガス（周囲条件において測定）において、22分間の反応時間後に、0.77 gを採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：87.6面積%のトリプロピレングリ

コール、10.9面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、0面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、および1面積%の長い保持時間成分、および他の生成物残留物。

試料2： 150バルおよび80~85℃で、20Lの二酸化炭素ガス（周囲条件において測定）において、77分間の合計反応時間後に、1.54gを採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：49.6面積%のトリプロピレングリコール、45.5面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、2.1面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、0.1面積%の長い保持時間成分、および他の残留物。

試料3： 150バルおよび81℃で、15Lの二酸化炭素ガス（周囲条件において測定）において、130分間の合計反応時間後に、1.07gを採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：18面積%のトリプロピレングリコール、66.3面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、11.8面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、0.3面積%の長い保持時間成分、および他の残留物。

試料4： 150~175バルおよび約80℃で、35Lの二酸化炭素ガス（周囲条件において測定）において、180分間の合計反応時間後に、3.99gを採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：9.5面積%のトリプロピレングリコール、64.4面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、18.5面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、1.0面積%の長い保持時間成分、および他の残留生成物。

試料5： 175~180バルおよび約80℃で、50Lの二酸化炭素ガス（周囲条件において測定）において、245分間の合計反応時間後に、3.49gを採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：4.5面積%のトリプロピレングリコール、53.4面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、28.0面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、1.9面積%の長い保持時間成分、および他の残留生成物。

試料6： 295分の経過後に、十分に減圧した反応セルからアセトンで抽出されたヒドロマトリックス。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：34.3面積%のトリプロピレングリコール、38.6面積%のトリプロピレングリ

コールモノアクリレート、9.4面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、および3.3面積%の長い保持時間成分、および他の残留生成物。

【0063】実施例8

15.35gのトリプロピレングリコール、0.5gのフェノチアジン、25.0gのAMBERLYST[®]A-15イオン交換樹脂、23.06gのアクリル酸、および25gのヒドロマトリックスを十分に混合した。反応セルの異なる末端に二酸化炭素の入口および出口が配置された円筒形の100mLの超臨界液体抽出／反応セル内の5.4gのヒドロマトリックスの上に、この混合物38.9gを装填した。セルを約150バルに加圧し、75℃において3時間維持し、この間に、二酸化炭素の添加または追加の圧縮を行わずに減圧を開始した。減圧は約1.5時間を要した。二酸化炭素が排出されるドライアイス冷却採集管において、0.3g未満の物質を採取した。抽出／反応セルの残留ヒドロマトリックスを、トルエンで抽出した。両方の試料のアクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種をガスクロマトグラフィーによって分析し、下記の成分が示された（概略）：

二酸化炭素の抽出物：10.3面積%のトリプロピレングリコール、70.5面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、13.3面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、2.3面積%の長い保持時間成分、および他の残留生成物。アクリル酸寄与を排除した抽出ヒドロマトリックス：3.2面積%のトリプロピレングリコール、65.1面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、22.1面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、4.2面積%の長い保持時間成分、および他の残留生成物。

【0064】同量（38.9g）の前記反応混合物を、100mLの丸底フラスコに入れた。トルエン50gを加えてその混合物を覆い、フラスコを、攪拌せずに75℃の水浴中に4.5時間維持した。次に、混合物を冷却し、攪拌し、濾過した。得られる濾液を、ガスクロマトグラフィーによって分析した。アクリレート化および非アクリレート化トリプロピレングリコール種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の成分を示した（概略）：15.4面積%のトリプロピレングリコール、67.4面積%のトリプロピレングリコールモノアクリレート、9.5面積%のトリプロピレングリコールジアクリレート、および2.9面積%の長い保持時間成分、および他の残留生成物。

【0065】実施例9

3.38gのトリメチロールプロパン、10.66gのアクリル酸、および0.16gのフェノチアジン、0.44gのメタンスルホン酸（水中70%）の混合物を、電磁攪拌バー、試料採取弁、および加圧するための可動ガスケットを取り付けた60mLの可変容量検視セルに装填

した。二酸化炭素（17.8 g）を移送容器からセルに装填し、ガasketを閉じることによってセル容量を減少させることによって、系を加圧した。この圧縮は、圧力を上昇させるのに加えて、反応混合物を加熱する。次に、セルを磁気攪拌器の上に配置し、セル含有物を、セル内の攪拌バーによって攪拌した。反応を、5000～5200 psi および73℃～83℃において3時間維持した。その際に、二酸化炭素の試料瓶への直接的な膨張によって、試料採取弁から定期的に試料を採取した。アクリレート化および非アクリレート化トリメチロール

プロパン種のガスクロマトグラフィーによる分析は、下記の通りであった：

試料1： 1.2時間経過後に採取された試料1は、3.

8面積%のトリメチロールプロパン、29.3面積%のトリメチロールプロパンモノアクリレート、45.3面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、14.1面積%のトリメチロールプロパントリアクリレート、および7.5面積%の長い保持時間物質を示した（概略）。

試料2： 3時間30分経過後に採取された試料2は、2.0面積%のトリメチロールプロパン、21.8面積%のトリメチロールプロパンモノアクリレート、47.9面積%のトリメチロールプロパンジアクリレート、20.7面積%のトリメチロールプロパントリアクリレート、および約7.6面積%の長い保持時間物質および他の生成物残留物を示した（概略）。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード（参考）

C 0 7 C 69/54

C 0 7 C 69/54

Z

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

THIS PAGE BLANK (USPTO)